



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q77830

Koji NAOE

Appln. No.: 10/678,094

Group Art Unit: 1762

Confirmation No.: 4461

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: October 06, 2003

For: METHOD FOR MANUFACTURING MAGNETIC RECORDING MEDIUM

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to priority were made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

Darryl Mexic
Registration No. 23,063

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: JAPAN 2002-292699
JAPAN 2003-343999

Date: March 15, 2004



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 4 日
Date of Application:

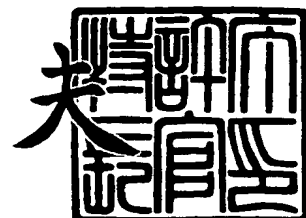
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 9 2 6 9 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 9 2 6 9 9]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 0 3 6 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 FJ2002-318

【提出日】 平成14年10月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 5/84

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 直江 康司

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083116

【弁理士】

【氏名又は名称】 松浦 憲三

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012678

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9801416

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性の支持体上に強磁性粉末と結合剤とを含む磁性塗料が塗設されてなる磁気記録媒体の製造方法において、

前記磁性塗料は、前記強磁性粉末と前記結合剤とを含む磁性液と、研磨材と前記結合剤とを含む研磨材ペースト液とを含み、

前記磁性液と前記研磨材ペースト液とをそれぞれ別個に分散処理し、次いで前記研磨材ペースト液を濾過し、しかる後に前記磁性液と前記研磨材ペースト液とを混合することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 2】 前記研磨材ペースト液の分散処理は、超音波印加によりなされる請求項 1 に記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 3】 前記研磨材ペースト液の濾過において、クロスフロー式の濾過装置を使用して分級を行う請求項 1 又は 2 のいずれか 1 項に記載の磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は磁気記録媒体の製造方法に係り、特に、ヘッド磨耗が少なく、走行耐久性に優れた高密度磁気記録媒体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年磁気記録においては、高密度化とともに記録波長が短くなる傾向にあり、磁気記録媒体としては、磁性層の表面性をより平滑にして、スペーシングロスを低減する要求が高まっている。この磁性層の表面性を平滑にする手法の一つとして、磁性液の分散強化がある。一般的なメディア分散においては、メディアビーズとしてジルコニアビーズ等の高比重のメディアを使用して長時間分散したり、メディアビーズの充填率を高めたり、周速を上げたりすること等により、分散を強化している。

【0003】

これらの手法で磁性層の表面性が平滑になるケースでは、磁性層の極表層に微粒子化した研磨材が偏在する形になり、極表層の磁性体充填度が低下し出力が低下する問題や、媒体ノイズが上昇する問題が発生する。また、磁性層表面の研磨材突起高さが低下することにより、走行耐久性が低下する問題が発生する。また、磁性層の表面性平滑化のために使用する研磨材を微粒子化したりすると、より上記問題が顕在化する。

【0004】

この問題を解決する一つ的手段に、磁性液中の研磨材やカーボンブラックを、強磁性粉体と結合剤からなる磁性塗料とは別にペースト化して、別々に分散処理した後、混合する手法がある（特許文献1参照。）。

【0005】

この手法では、磁性塗料、研磨材ペースト液、カーボンブラックペースト液を、それぞれ別々に最適な分散状態まで分散させ、それらを混合、調製して塗布液を作製することにより、前記磁性層の充填度の問題や、磁性層表面突起高さ低下による耐久性低下の問題はほぼ対策できた。

【0006】**【特許文献1】**

特開平7-14159号公報

【0007】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、この別分散・混合による磁性塗料作製の手法は、新たに研磨材凝集によるヘッド磨耗上昇の問題や研磨材や、カーボンブラックの凝集による耐久性の低下の問題を引き起こす事態を生じた。このように磁性層表面がより平滑で、出力が高く、走行耐久性に優れ、かつヘッド磨耗が小さい磁気記録媒体を作製することは難しく、このような特性の両立や鼎立が望まれている。

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、上記従来課題を解決し、磁性層表面が平滑で、電磁変換特性が良好で、走行耐久性に優れ、かつ、ヘッド磨耗の少ない磁

気記録媒体の製造方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明は、非磁性の支持体上に強磁性粉末と結合剤とを含む磁性塗料が塗設されてなる磁気記録媒体の製造方法において、前記磁性塗料は、前記強磁性粉末と前記結合剤とを含む磁性液と、研磨材と前記結合剤とを含む研磨材ペースト液とを含み、前記磁性液と前記研磨材ペースト液とをそれぞれ別個に分散処理し、次いで前記研磨材ペースト液を濾過し、しかる後に前記磁性液と前記研磨材ペースト液とを混合することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法を提供する。

【0010】

本発明によれば、磁性液と研磨材ペースト液とをそれぞれ別個に分散処理し、次いで研磨材ペースト液を濾過し、しかる後に両液を混合するので、研磨材中の粗粒分を除去することができる。これにより、磁性層表面が平滑で、電磁変換特性が良好で、走行耐久性に優れ、かつ、ヘッド磨耗の少ない磁気記録媒体が得られる。

【0011】

本発明において、前記研磨材ペースト液の分散処理は、超音波印加によりなされることが好ましい。このような分散方式であれば、本発明の効果がより確実に発揮できるからである。

【0012】

また、本発明において、前記研磨材ペースト液の濾過において、クロスフロー式の濾過装置を使用して分級を行うことが好ましい。このように、クロスフロー式の濾過装置を使用すれば、研磨材中の粗粒分の除去のみならず、微粒分の除去までも効率よく確実に行え、本発明の効果がより確実に発揮できるからである。すなわち、微粒分の除去により、媒体ノイズを低減させる効果も得られる。また、研磨材の分級を行うことにより、粒度分布を揃えることができる。その結果、研磨材の添加量を増やせ、磁性層の強度も確保できる。

【0013】

なお、「分級」とは、「粉碎後の粗い粒子から細かい粒子までを含む砥粒から、規格を満足する一定の粒度を持つ研磨材製品を得るための操作」（以上、切削・研削・研磨用語辞典、砥粒加工学会編、1995年、工業調査会出版。）の意味である。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、添付図面に従って本発明に係る磁気記録媒体の製造方法に使用される磁性塗料の製造装置10の好ましい形態について詳説する。図1は、磁性塗料の製造装置10の全体構成図であり、図2は、このうち研磨材ペースト液の分散処理、濾過処理を行う超音波分散濾過系12の詳細図であり、図3は、超音波分散濾過系12に使用される超音波分散濾過装置40の詳細断面図である。

【0015】

磁性塗料の製造装置10において、研磨材ペースト液の供給系と磁性液の供給系とは並行して設けられ、混合槽70で合流するように配管される。研磨材ペースト液の供給系は、液槽と液供給手段と超音波分散濾過系等より構成される。すなわち、研磨材ペースト液の供給系においては、液槽13と、液槽13内に先端が配されるスターラ14と、液槽13からの給液配管15と、給液ポンプ29と、2段直列の超音波分散濾過系12、12とより構成される。超音波分散濾過系12の詳細については、後述する。

【0016】

一方、磁性液の供給系においては、液槽25と、液槽25内に先端が配されるスターラ26と、液槽25からの給液配管27と、給液ポンプ28と、フィルタ69とより構成される。

【0017】

両供給系よりの液は、混合槽70で合流し、以下、一系統で処理される。すなわち、混合槽70でスターラ72により攪拌された混合液は、混合槽70からの給液配管74と、給液ポンプ76により添加槽82に送られる。添加槽82では、ステアリン酸等が添加される。添加槽82でスターラ84により攪拌された混合液は、添加槽82からの給液配管86と、給液ポンプ88によりフィルタ89

を経て塗布装置 90 に送られる。

【0018】

図 2 に示されるように、研磨材ペースト液の分散処理、濾過処理を行う超音波分散濾過系 12 は、液槽と液供給手段と超音波分散濾過装置等より構成される。すなわち、超音波分散濾過系 12 においては、液槽 21 と、液槽 21 からの給液配管 23A と、給液ポンプ 24 と、超音波分散濾過装置 40 と、給液ポンプ 24 と超音波分散濾過装置 40 との間の配管 23B 内の圧力を検出する圧力計 22 と、超音波分散濾過装置 40 から下流へ研磨材ペースト液を供給する給液配管 23C と、超音波分散濾過装置 40 からの戻り液を液槽 21 へと戻す戻り配管 23D とより構成される。

【0019】

超音波分散濾過系 12 において、図 3 に示されるように、クロスフロー式の超音波分散濾過装置 40 が採用されている。このクロスフロー式とは、濾過装置（フィルタ）において、デッドエンド式と対比して説明される方式である。すなわち、一般的に使用されるカートリッジフィルタ等は、液供給口と液排出口があるのみで、バイパスが設けられていないデッドエンド式である。これに対し、クロスフロー式とは、液供給口と液排出口と、更に戻り液配管が設けられ、濾過しきれない液が戻り液配管を経て再度液供給口に供給される方式のものである。

【0020】

図 3 において、超音波分散濾過装置 40 の液槽 42 は円筒状の容器であり、下端部に液排出口 32 が接続されている。そして、左側面上部には配管 30（液供給口）が接続されており、右側面上部には配管 34（液バイパス口）が接続されている。また、液槽 42 内の下部にはフィルタ 36 が設けられており、このフィルタ 36 を通過した液のみが液排出口 32 より流出できるようになっており、それ以外の液は配管 34（液バイパス口）より流出されるようになっている。

【0021】

超音波分散濾過装置 40 の液槽 42 の上端部は、後述する振動子 44 のフランジ 50 により塞がれて密閉容器を形成する。この液槽 42 の内部には円柱状の振動子 44 が配置され、液槽 42 内部を通過する液体に超音波が印加できるように

なっている。なお、フランジ 50 は振動子 44 と一体に形成されている。

【0022】

振動子 44 の上端部にはコンバータ 46 が固着されており、コンバータ 46 にはパワーサプライ 48 より給電がなされる。したがって、超音波分散濾過装置 40 が起動されると、コンバータ 46 により超音波振動が励起され、振動子 44 により液槽 42 内に超音波が印加される。

【0023】

このような構成の超音波分散濾過装置 40 が採用されることにより、液槽 42 内に流入した研磨材ペースト液は超音波印加により分散処理され、超音波印加部近傍のフィルタ 36 により濾過され、フィルタ 36 を通過した液のみが液排出口 32 より流出され下流へ送られる。

【0024】

図 3 において、超音波印加により分散処理された一次粒子 P1、P1…はフィルタ 36 を通過しており、凝集粒子 PG や異物 C はフィルタ 36 を通過できず、配管 34 より再度循環される。

【0025】

以上に記載したようなフロー型の超音波分散濾過装置 40 としては、たとえば、日本精機製作所製のフロー型超音波分散機、商品名：US-1200TCVP を改造して使用できる。この装置の仕様は、周波数が 20 KHz、MAX 振幅が 30 μ m、定格出力が 1200 W、超音波照射部の直径が 50 mm、等である。配管 30、32、34 の内径は 14 mm とした。

【0026】

フィルタ 36 としては、たとえば、ステンレス鋼の繊維を焼結させて作製したもので、直径が 80 mm、厚さが 1.5 mm、公称濾過性能が 1 μ m のものを使用できる。後述する分級の場合には、更に公称濾過性能が 0.1 μ m のものを使用し、微粒の粒子を排除できる。

【0027】

なお、本発明において、クロスフロー式の超音波分散濾過装置は必須の構成ではなく、超音波分散装置とデッドエンド式のフィルタ（一般的なカートリッジフ

ィルタ等)との組み合わせであってもよい。すなわち、研磨材ペースト液を超音波印加により分散処理し、次いで濾過すれば粗大な凝集粒子等は除去できる。

【0028】

ただし、デッドエンド式のフィルタでは、フィルタの目詰まりにより液流量が制限されたり、フィルタの交換頻度が高かったりするので、クロスフロー式の超音波分散濾過装置を採用するのが好ましい。特に、図3に示されるような、超音波照射部の近傍にフィルタが配されるクロスフロー式の超音波分散濾過装置は、凝集粒子が解砕されつつ濾過されるので好ましい。

【0029】

上記の磁性塗料の製造装置10に使用される各種構成部材は、公知の各種部材が使用できる。ただし、磁気記録媒体の磁性塗料という液の性質より、コンタミネーションを生じず、腐食が生じない材質のものを採用することが好ましい。

【0030】

超音波分散濾過系12を2段直列に配して、研磨材粒子の分級を行う場合には、たとえば、以下のように構成する。1段目の超音波分散濾過系12は、図2に示される構成のものを使用する。そして、フィルタ36には、粗大な凝集粒子等を除去するためのメッシュサイズのものを使用する。この場合、図2、図3に示されるように、フィルタ36を通過した液のみが液排出口32（図3参照）、給液配管23C（図2参照）を経て下流へ送られる。

【0031】

これに対し、2段目の超音波分散濾過系12は、図4に示される構成のものを使用する。そして、フィルタ36には、微細な粒子等を通過させるためのメッシュサイズのものを使用する。この場合、図3、図4に示されるように、フィルタ36を通過しなかった液のみが液バイパス口34（図3参照）、給液配管23E（図4参照）を経て下流へ送られる。そして、フィルタ36を通過した液は液排出口32（図3参照）、戻り配管23D（図4参照）を経て再度循環される。

【0032】

このように構成することにより、研磨材粒子の分級すべき上限サイズ以上の粒子、及び、下限サイズ以下の粒子が排除され、研磨材粒子の分級が有効になされ

る。

【0033】

この際使用されるフィルタ36の仕様としては、上限サイズ以上の粒子を排除する側では、フィルタ36の濾過精度をX、研磨材の平均粒径（SEM観察による）をKとした場合、ヘッド磨耗低減の観点では、 $X \leq 10K$ とするのが好ましく、 $X \leq 5K$ とするのがより好ましく、 $X \leq 2K$ とするのが最も好ましい。

【0034】

一方、下限サイズ以下の粒子を排除する側では、フィルタ36の濾過精度をY、研磨材の平均粒径（SEM観察による）をKとした場合、ノイズ低減の観点では、 $Y \geq 0.1K$ とするのが好ましく、 $Y \geq 0.2K$ とするのがより好ましく、 $Y \geq 0.5K$ とするのが最も好ましい。

【0035】

本発明の製造方法において、液槽13に入れる前の研磨材と結合剤とからなる研磨材ペースト液に、必要に応じて液濃度を低減させた後に、超音波分散処理を施すこともできる。この場合、研磨材ペースト液には、超音波分散処理に先だって、必要に応じて、サンドグライнда機（サンドミル）による予備的分散処理を行っても良い。サンドミルによる分散処理にはガラスビーズを用いることが好ましく、ジルコニア（Zr）ビーズを用いることがより好ましい。

【0036】

予備的分散処理工程の後に、研磨材ペースト液を塗布溶媒により希釈して研磨材濃度を低下させることが好ましく、併せて研磨材の粒度測定を行うこともできる。粒度測定は種々の方法により行うことができ、いわゆるトリ・レーザシステム測定方法も使用できる。

【0037】

以下、本発明が適用される磁気記録媒体の構成、及びこれに使用される各種素材について説明する。まず、本発明の磁性層に用いられる研磨材について説明し、次いで、磁気記録媒体の構成、そして、磁性粉末等の各種素材について説明する。

【0038】

本発明の磁性層に用いられる研磨材としては、一般に使用される材料が使用できる。すなわち、 α アルミナ、 γ アルミナ、熔融アルミナ、コランダム、人造コランダム、炭化珪素、酸化クロム (Cr_2O_3)、ダイヤモンド、人造ダイヤモンド、ザクロ石、エメリー（主成分：コランダムと磁鉄鉱）、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等が例示できる。これらの研磨材は、モース硬度が6以上である。

【0039】

市販されている例としては、住友化学工業（株）製の、AKP-10、AKP-12、AKP-15、AKP-20、AKP-30、AKP-50、AKP-1520、AKP-1500、HIT-50、HIT-60A、HIT-70、HIT-80、HIT-100、日本化学工業（株）製の、G5、G7、S-1、酸化クロムK、上村工業（株）製のUB40B、フジミインコーポレーテッド製のWA8000、WA10000、戸田工業（株）製のTF100、TF140、TF180などが挙げられる。

【0040】

これらの研磨材では、平均粉体サイズが $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ の大きさの粒子が効果が大きく、 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の大きさの粒子がより効果が大きく好ましい。

【0041】

研磨材と併用する結合剤としては、塩化ビニル共重合体、ポリウレタン樹脂等が代表的である。結合剤の研磨材に対する重量比は、 $1/20 \sim 1/5$ の範囲が好ましく採用できる。

【0042】

これら研磨材の合計量は磁性体100重量部に対して $1 \sim 20$ 重量部、好ましくは $1 \sim 15$ 重量部の範囲で添加される。 1 重量部より少ないと十分な耐久性が得られない傾向にあり、 20 重量部より多すぎると表面性、充填度が劣化する傾向にあるからである。

【0043】

本発明は、非磁性の支持体上に、非磁性無機粉末と結合剤とを主体とする下層塗布層を設け、該下層塗布層の上に、強磁性粉末、研磨材及び結合剤を含有する

磁性層を設けた磁気記録媒体の製造方法に好ましく使用することができる。

【0044】

磁性層は単層であっても2層以上から構成してもよい。後者の場合、磁性層同士的位置関係は目的により隣接して設けても、間に磁性層以外の層を介在させて設けてもよい。磁性層としては、公知の層構成が採用できる。

【0045】

なお、本発明において、磁性層厚さとは、複層の場合は最上層（最外層）の磁性層の厚さをいう。この場合に、磁性層の厚さは $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0046】

磁性層を複層で構成する例としては、強磁性酸化鉄、強磁性コバルト変性酸化鉄、 CrO_2 粉末、六方晶系フェライト粉末及び各種強磁性金属粉末等から選択した強磁性粉末を結合剤中に分散した磁性層を組み合わせたものが挙げられる。なお、この場合、同種の強磁性粉末であっても元素組成、粉体サイズ等の異なる強磁性粉末を含む磁性層を組み合わせることもできる。

【0047】

本発明においては、強磁性金属粉末又は六方晶系フェライト粉末を含む磁性層と支持体との間に非磁性層を設けた構成の磁気記録媒体が好ましい。

【0048】

非磁性層に使用される非磁性粉末として、無機化合物からなるものには、種々のものが例示できる。たとえば、 α 化率90%以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、ヘマタイト（ α -酸化鉄）、ゲーサイト（オキシ水酸化鉄）、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどが単独又は組合せて使用される。ヘマタイト、及びゲーサイトについては、磁性酸化鉄及び酸化鉄還元法で作製する強磁性金属粉末の中間原料であるヘマタイト、及びゲーサイト等も好ましい。

【0049】

使用する結合剤との相互作用を大きくし分散性を改良するために、使用する非

磁性粉末が表面処理されていてもよい。表面処理に用いる物質としては、Si、Al、Al及びSi等の元素を含む化合物が挙げられる。これら化合物で処理することにより、非磁性粉末の表面に少なくともシリカ、アルミナ、シリカーアルミナなどの層を形成してもよく、あるいは、非磁性粉末の表面をシランカップリング剤やチタンカップリング剤等のカップリング剤により処理してもよい。タップ密度は0.3～2 g/ml、含水率は0.1～5重量%、pHは2～11、BET法による比表面積(S BET)は5～100 m²/gの範囲が好ましい。

【0050】

本発明に使用される強磁性粉末としては、強磁性金属粉末、及び六方晶系フェライト粉末が好ましい。

【0051】

強磁性金属粉末の飽和磁化は通常、60～170 A・m²/kg (60～170 emu/g)であり、好ましくは80～170 A・m²/kg (80～170 emu/g)である。還元直後に特開昭61-52327号公報、特開平7-94310号公報に記載の化合物や各種置換基をもつカップリング剤で処理した後、徐酸化することも強磁性金属粉末の飽和磁化を高めることができるので有効である。

【0052】

強磁性金属粉末の抗磁力は、13.5×10⁴～23.8×10⁴ A/m (1700～3000 Oe)であり、好ましくは14.3×10⁴～22.3×10⁴ A/m (1800～2800 Oe)である。

【0053】

本発明の磁性層に使用する強磁性金属粉末としては、α-Feを主成分とする強磁性合金粉末が好ましい。これらの強磁性金属粉末には所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、Bなどの原子を含んでもかまわない。

【0054】

特に、Al、Si、Ca、Y、Ba、La、Nd、Co、Ni、Bの少なくとも1つを α -Fe以外に含むことが好ましく、Co、Y、Alの少なくとも一つを含むことが更に好ましい。Coの含有量はFeに対して、好ましくは0原子%以上40原子%以下、更に好ましくは10原子%以上40原子%以下、より好ましくは20原子%以上35原子%以下である。Yの含有量は、好ましくは1原子%以上15原子%以下、更に好ましくは3原子%以上10原子%以下、より好ましくは4原子%以上9原子%以下である。Alの含有量は、好ましくは2原子%以上20原子%以下、更に好ましくは3原子%以上20原子%以下、より好ましくは4原子%以上16原子%以下である。

【0055】

該強磁性粉末に、CoがFeに対して、10～40at%、Alが2～2at%、Yが1～15at%含まれることが好ましい。

【0056】

これらの強磁性金属粉末には、後述する分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行ってもかまわない。具体的には、特公昭44-14090号、特公昭45-18372号、特公昭47-22062号、特公昭47-22513号、特公昭46-28466号、特公昭46-38755号、特公昭47-4286号、特公昭47-12422号、特公昭47-17284号、特公昭47-18509号、特公昭47-18573号、特公昭39-10307号、特公昭46-39639号、米国特許第3,026,215号、同3,031,341号、同3,100,194号、同3,242,005号、同3,389,014号などに記載されている。

【0057】

強磁性金属粉末には少量の水酸化物、又は酸化物が含まれてもよい。強磁性金属粉末としては、公知の製造方法により得られたものを用いることができる。公知の製造方法には、下記の方法を挙げることができる。複合有機酸塩（主としてシュウ酸塩）と水素などの還元性気体で還元する方法、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeあるいはFe-Co粉体などを得る方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜

リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて粉末を得る方法などである。

【0058】

このようにして得られた強磁性金属粉末は、公知の徐酸化処理、すなわち有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を用いず酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法のいずれを施したもので用いることができる。

【0059】

本発明の磁性層の強磁性金属粉末を 1 BET で表せば $40 \sim 80\text{ m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $45 \sim 70\text{ m}^2/\text{g}$ である。 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 未満ではノイズが高くなり、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ より大では表面性が得にくくなる傾向にあり、いずれも好ましくない場合がある。

【0060】

本発明に使用される磁性層の強磁性金属粉末の結晶子サイズは、好ましくは $80 \sim 230\text{ \AA}$ 、更に好ましくは $80 \sim 160\text{ \AA}$ 、特に好ましくは $80 \sim 125\text{ \AA}$ である。強磁性金属粉末の平均長軸長は、好ましくは $30 \sim 190\text{ nm}$ 、更に好ましくは $30 \sim 100\text{ nm}$ である。強磁性金属粉末の平均針状比は、好ましくは $2.0 \sim 10.0$ 、更に好ましくは $3.0 \sim 9.0$ であり、針状比の変動係数は、好ましくは $5 \sim 30\%$ 、更に好ましくは $5 \sim 28\%$ である。

【0061】

磁性層中の強磁性粉末が Fe を主成分とし、長軸長が $30 \sim 100\text{ nm}$ で結晶子サイズが $80 \sim 160\text{ \AA}$ である磁気記録媒体が特に好ましい。

【0062】

強磁性金属粉末の含水率は $0.01 \sim 2\text{ 重量}\%$ とするのが好ましい。後述する結合剤の種類によって含水率は最適化するのが好ましい。

【0063】

強磁性金属粉末のタップ密度は、 $0.2 \sim 0.8\text{ g/ml}$ が好ましい。 0.8 g/ml より大きいと、該粉末を徐酸化するときに均一に徐酸化されないので、

該粉末を安全にハンドリングすることが困難であったり、得られたテープの磁化が経時で減少する場合がある。タップ密度が 0.2 g/ml 以下では分散が不十分になる場合がある。

【0064】

強磁性金属粉末の pH は、用いる結合剤との組合せにより最適化することが好ましい。その範囲は通常、4～12 であるが、好ましくは 6～10 である。強磁性金属粉末は必要に応じ、Al、Si、P 又はこれらの酸化物などで表面処理が施されてもかまわない。その表面に存在する量は、処理後の強磁性金属粉末に対し $0.1 \sim 20$ 重量% であり、表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が 10 mg/m^2 以下になり好ましい。

【0065】

強磁性金属粉末には可溶性の Na、Ca、Fe、Ni、Sr などの無機イオンを含む場合がある。これら無機イオンは、本質的に無い方が好ましいが、200 ppm 以下であれば特に特性に影響を与えることは少ない。

【0066】

また、本発明に用いられる強磁性金属粉末は空孔が少ない方が好ましく、その値は 20 容量% 以下、更に好ましくは 5 容量% 以下である。また形状については針状、米粒状、紡錘状のいずれでもかまわない。

【0067】

強磁性金属粉末自体の SFD (switching-field distribution) は小さい方が好ましく、0.8 以下が好ましい。強磁性金属粉末の H_c の分布を小さくすることが好ましい。なお、SFD が 0.8 以下であると、電磁変換特性が良好で、出力が高く、また、磁化反転がシャープでピークシフトも少なくなり、高密度デジタル磁気記録に好適である。 H_c の分布を小さくするためには、強磁性金属粉末においてはゲーサイトの粒度分布を良くする、焼結を防止するなどの方法がある。

【0068】

その角形比が 0.82 以上、SFD が 0.5 以下である磁気記録媒体が特に好ましい。

【0069】

六方晶系フェライト粉末としては、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトの各置換体、Co置換体等があるが、中でもバリウムフェライトが好ましい。具体的にはマグネトプランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト、スピネルで粉体表面を被覆したマグネトプランバイト型フェライト、更に一部スピネル相を含有したマグネトプランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト等が挙げられる。

【0070】

その他所定の原子以外に、Al、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B、Ge、Nbなどの原子を含んでもかまわない。一般にはCo-Zn、Co-Ti、Co-Ti-Zr、Co-Ti-Zn、Ni-Ti-Zn、Nb-Zn-Co、Sb-Zn-Co、Nb-Zn等の元素を添加した物を使用することができる。原料・製法によっては特有の不純物を含有するものもある。

【0071】

六方晶系フェライト粉末の平均板径は、好ましくは50 nm以下、更に好ましくは40 nm以下、特に好ましくは10～35 nmである。

【0072】

特にトラック密度を上げるため磁気抵抗ヘッドで再生する場合、低ノイズにするため、平均板径は50 nm以下が好ましい。板状比（板径／板厚）の算術平均である平均板状比は1～15が好ましく、1～8が更に好ましい。

【0073】

平均板状比が小さいと、磁性層中の充填性は高くなり好ましいが、十分な配向性が得られない場合がある。15より大きいと粉体間のスタッキングによりノイズが大きくなる場合がある。この粉体サイズ範囲の1 BETは通常、10～200 m² / gを示す。S_{BET} は概ね粉体の板径と板厚からの算術計算値と符合する。

【0074】

粉体の板径・板厚の分布は通常狭い程好ましい。これらの数値化は困難であり、また分布は正規分布ではない場合が多いが、粉体サイズ（板径又は板厚）の変動係数は、10～200%である。粉体サイズ分布をシャープにするには、粉体生成反応系をできるだけ均一にするとともに、生成した粉体に前述した非磁性粉末と同様の分布改良処理を施すことも行われている。たとえば酸溶液中で超微細粉体を選別的に溶解する方法等も知られている。

【0075】

六方晶系フェライト粉末で測定される抗磁力（ H_c ）は $4 \times 10^3 \sim 4 \times 10^4$ A/m（500～5000 Oe）程度まで調整できる。 H_c は高い方が高密度記録に有利であるが、記録ヘッドの能力で制約される。 H_c は粉体サイズ（板径・板厚）、含有元素の種類と量、元素の置換サイト、粉体生成反応条件等により制御できる。

【0076】

飽和磁化（ σ_s ）は $30 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg} \sim 80 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ （ $30 \text{ emu} / \text{g} \sim 80 \text{ emu} / \text{g}$ ）である。飽和磁化（ σ_s ）は、微粉体になるほど小さくなる傾向がある。飽和磁化（ σ_s ）を変えるためマグネトプランバイトフェライトにスピネルフェライトを複合すること、含有元素の種類と添加量の選択等が良く知られている。

【0077】

また、W型六方晶系フェライトを用いることも可能である。六方晶系フェライト粉末を結合剤中に分散する前に、事前に分散溶媒、結合剤に合った表面処理剤によりその表面を処理することも行われている。表面処理剤としては無機化合物、有機化合物が使用される。主な化合物としては、Si、Al、P、等の酸化物又は水酸化物、各種シランカップリング剤、各種チタンカップリング剤等のカップリング剤が代表例である。これら化合物は、六方晶系フェライト粉末を分散する際に用いることもできる。その表面処理により粒子表面に存在させる量は、処理前の六方晶系フェライト粉末に対して0.1～10重量%である。

【0078】

本発明における、磁性層の抗磁力 (H_c) は、通常、 $143 \times 10^3 \text{ A/m} \sim 279 \times 10^3 \text{ A/m}$ ($1800 \sim 3500 \text{ Oe}$)、好ましくは $143 \times 10^3 \text{ A/m} \sim 239 \times 10^3 \text{ A/m}$ ($1800 \sim 3000 \text{ Oe}$) である。磁性層の最大磁束密度 (B_m) は通常、 $100 \text{ mT} \sim 700 \text{ mT}$ ($1000 \sim 7000 \text{ Gauss (G)}$)、好ましくは $150 \text{ mT} \sim 600 \text{ mT}$ ($1500 \sim 6000 \text{ G}$) である。 H_c 、 B_m が下限値より小さいと短波長出力を十分に得ることができない場合がある。一方、それらが上限値より大きいと、記録に使用するヘッドが飽和してしまうので出力を確保することが難しくなる場合がある。

【0079】

再生ヘッドにMRヘッドを使用する場合には、 B_m が低い方が好ましい。また、再生ヘッドにMRヘッドを使用する場合、磁性層中の該強磁性粉末の抗磁力が $143 \times 10^3 \text{ A/m} \sim 239 \times 10^3 \text{ A/m}$ ($1800 \sim 3000 \text{ Oe}$)、 σ_s が $40 \sim 120 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ ($40 \sim 120 \text{ emu/g}$) である磁気記録媒体が特に好ましい。

【0080】

再生ヘッドにインダクティブヘッドを使用する場合には、 σ_s が $120 \sim 170 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ ($120 \sim 170 \text{ emu/g}$) である磁気記録媒体が特に好ましい。

【0081】

本発明における、磁気記録媒体の磁性層及び非磁性層の結合剤は、従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用できる。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が $-100 \sim 150^\circ \text{C}$ 、数平均分子量が $1,000 \sim 200,000$ 、好ましくは $10,000 \sim 100,000$ 、重合度が約 $50 \sim 1,000$ 程度のものが使用できる。

【0082】

このような結合剤としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルプチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含

む重合体又は共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。以上の結合剤は、研磨材ペースト液の調製にも使用することができる。

【0083】

また、熱硬化性樹脂又は反応型樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等が挙げられる。

【0084】

前記の結合剤により、より優れた強磁性粉末の分散効果と磁性層の耐久性を得るためには、必要に応じ、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{O}-\text{P}=(\text{OM})_2$ 、(以上につきMは水素原子、又はアルカリ金属塩基)、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{N}^+\text{R}_3$ (Rは炭化水素基)、エポキシ基、 SH 、 CN 、などから選ばれる少なくとも一つ以上の極性基を共重合又は付加反応で導入したものをを用いることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モル/gであり、 $10^{-2} \sim 10^{-6}$ モル/gが好ましい。

【0085】

本発明の磁気記録媒体に用いられる結合剤は、強磁性粉末に対し、5～50重量%の範囲、好ましくは10～30重量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は、結合剤総量に対して5～100重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は0～100重量%、ポリイソシアネートは0～50重量%の範囲でこれらを組み合わせて用いるのが好ましい。結合剤の一部に、環状構造とエーテル基とを含むポリウレタン樹脂を含むことが特に好ましい。

【0086】

また、磁性層の T_g が 30°C 以上、 150°C 以下であることが特に好ましい。また、磁性層の強磁性粉末の充填度は、使用した強磁性粉末の飽和磁化(σ_s)及び B_m (最大磁束密度)から計算でき、 $(B_m/4\pi\sigma_s)$ となる。本発明において、その値は、好ましくは 1.7 g/ml 以上、更に好ましくは 1.9

g/ml 以上、最も好ましくは 2.1 g/ml 以上である。

【0087】

本発明において、ポリウレタンを用いる場合は、ガラス転移温度は $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、破断伸びは $100 \sim 2000\%$ 、破断応力は $0.5 \sim 100 \times 10^{-2}\text{MPa}$ ($0.05 \sim 10\text{kg/cm}^2$)、降伏点は $0.5 \sim 100 \times 10^{-2}\text{MPa}$ ($0.05 \sim 10\text{kg/cm}^2$) が好ましい。

【0088】

本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、オ-トルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。

【0089】

本発明における、磁気記録媒体の磁性層及び／又は非磁性層中には、通常、潤滑剤、研磨材、分散剤、帯電防止剤、可塑剤、防黴剤などを始めとする種々の機能を有する素材をその目的に応じて含有させ得る。

【0090】

本発明における、磁気記録媒体の磁性層中には、前記非磁性粉末の他に帯電防止剤として導電性粒子を含有させることもできる。しかしながら、支持体と磁性層との間に非磁性層を設けた磁気記録媒体においては、上層の飽和磁束密度を最大限に増加させるためには、できるだけ上層への導電性粒子の添加は少なくし、上層以外の塗布層に添加するのが好ましい。

【0091】

帯電防止剤としては、特に、カーボンブラックを添加することが、媒体全体の表面電気抵抗を下げる点で好ましい。本発明に使用できるカーボンブラックは、ゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、導電性カーボンブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。S_{BET} は $5 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$

、DBP吸油量は10～1500ml/100g、平均粒子径は5～30nm、pHは2～10、含水率は0.1～10重量%、タップ密度は0.1～1g/ml、が好ましい。

【0092】

また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前に、あらかじめ結合剤で分散させてもかまわない。磁性層にカーボンブラックを使用する場合は、磁性体に対する量は0.1～30質量%で用いることが好ましい。非磁性層には無機質非磁性粉末（ただし、非磁性粉末にはカーボンブラックは含まれない）に対し3～20質量%含有させることが好ましい。

【0093】

一般的にカーボンブラックは帯電防止剤としてだけでなく、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。したがって、本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは、その種類、量、組合せを変え、粉体サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。使用できるカーボンブラックは、たとえば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0094】

本発明は、また、上記磁性層を設けた面とは反対の面に非磁性のバック層を設けてなる磁気記録テープの製造方法にも好ましく使用できる。

【0095】

本発明の好ましい実施態様を、更に引き続いて以下に列挙する。

【0096】

磁気記録テープのバック層が、主としてカーボンブラックをバインダー中に分散した分散物を塗布して設けられ、長手方向縦弾性係数が5～10GPa（500～1,000kg/mm²）である磁気記録媒体が特に好ましい。

【0097】

本発明における磁気記録媒体は、支持体上に2層以上の塗布層を形成させてなることが好ましい。その形成手段としては、逐次塗布方式（ウェット・オン・ド

ライ方式) 及び同時塗布方式 (ウェット・オン・ウェット方式) が挙げられる。

【0098】

本発明における磁気記録媒体の支持体の厚さは、通常、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、テープ状で使用する時は、 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、フレキシブルディスクとして使用する場合は、 $40 \sim 80 \mu\text{m}$ が好ましく、支持体に設ける非磁性層は、通常 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0099】

また、前記磁性層及び前記非磁性層以外の他の層を、目的に応じて形成することができる。たとえば、支持体と下層の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。この厚さは通常、 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。また、支持体の磁性層側と反対側にバック層を設けてもかまわない。この厚さは通常、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。これらの下塗り層、バック層には公知のものが使用できる。バック層の表面電気抵抗が $1 \times 10^6 \Omega/\square$ 以下である磁気記録媒体が特に好ましい。

【0100】

本発明で使用される支持体には特に制限はなく、通常使用されているものを用いることができる。支持体を形成する素材の例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン等の各種合成樹脂のフィルム、及びアルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を挙げることができる。

【0101】

本発明の目的を有効に達成するには、支持体の表面粗さは、中心面平均表面粗さ (R_a : カットオフ値 0.25 mm) で $0.03 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.02 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.01 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

【0102】

本発明に用いられる支持体のウェブ走行方向の $F-5$ 値は、 $50 \sim 500 \times 10^{-3} \text{ GPa}$ ($5 \sim 50 \text{ kg/mm}^2$) が好ましく、ウェブ幅方向の $F-5$ 値は $30 \sim 300 \times 10^{-3} \text{ GPa}$ ($3 \sim 30 \text{ kg/mm}^2$) が好ましい。ウェブ長手方

向の $F-5$ 値がウェブ幅方向の $F-5$ 値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りでない。

【0103】

また、支持体のウェブ走行方向及び幅方向の 100°C 30分での熱収縮率は、3%以下が好ましく、1.5%以下がより好ましく、 80°C 30分での熱収縮率は、1%以下が好ましく、0.5%以下がより好ましい。破断強度は、両方向とも $0.05\sim 1\text{GPa}$ ($5\sim 100\text{kg/mm}^2$)、弾性率は $1\sim 20\text{GPa}$ ($100\sim 2000\text{kg/mm}^2$) が好ましい。

【0104】

本発明における磁気記録媒体は、非磁性粉末又は強磁性粉末と結合剤、及び必要ならば他の添加剤とともに有機溶媒を用いて混練分散し、非磁性塗料及び磁性塗料を支持体上に塗布し、必要に応じて配向、乾燥して得られる。

【0105】

本発明における磁気記録媒体は、ビデオ用途、オーディオ用途などのテープであっても、データ記録用途のフレキシブルディスクや磁気ディスクであってもよいが、ドロップ・アウトの発生による信号の欠落が致命的となるデジタル記録用途の媒体に対しては特に有効である。更に、下層を非磁性層とし、下層上の磁性層の厚さを $0.5\mu\text{m}$ 以下とすることにより、電磁変換特性が高い、オーバーライト特性が優れた、高密度で大容量の磁気記録媒体を得ることができる。

【0106】

以上、本発明に係る磁気記録媒体の製造方法の実施形態の例について説明したが、本発明は上記実施形態の例に限定されるものではなく、各種の態様が採り得る。

【0107】

【実施例】

次に、本発明の実施例を、比較例と対比して説明する。なお、以下の各例において、「部」の表示は「重量部」を意味する。

【0108】

以下の各例は、磁性層と非磁性支持体との間に非磁性粉末と結合剤を主体とし

た非磁性中間層を設けた層構成を採用した。

【0109】

そして、本発明の実施例である例1～例3では、図1に示される構成の磁性塗料の製造装置10で磁性液と研磨材ペースト液とをそれぞれ別個に分散処理し、次いで研磨材ペースト液を超音波分散濾過系12により分散・濾過し、しかる後に磁性液と研磨材ペースト液とを混合した例である。

【0110】

これに対し、比較例1～比較例3は、超音波分散濾過系12を使用せず、磁性液と研磨材ペースト液とを混合した例である。

【0111】

(1) 非磁性中間層の構成 (各例で共通)

非磁性粉体 α -Fe₂O₃ 80部

平均長軸長 0.1 μ m

BET法による比表面積 48 m² / g

pH 8、Fe₂O₃ 含有量 90パーセント以上

DBP吸油量 2.7～3.8 ml / 100 g

表面処理剤 Al₂O₃

カーボンブラック 20部

平均一次粒子径 1.6 μ m

DBP吸油量 8.0 ml / 100 g

pH 8.0

BET法による比表面積 250 m² / g

揮発分 1.5%

塩化ビニル共重合体 8部

日本ゼオン社製MR-110

ポリエステルポリウレタン樹脂 4部

ネオペンチルグリコール／カプロラクトンポリオール／MDI

= 0.9 / 2.6 / 1

-SO₃Na基 1×10⁻⁴ eq / g 含有 Tg 65℃

フェニルホスホン酸	3 部
ブチルステアレート	1 部
ステアリン酸	1 部
メチルエチルケトン	100 部
シクロヘキサノン	50 部

(2) 磁性層の構成 (各例で共通)

a) 強磁性金属微粉末 100 部

組成 $\text{Fe} / \text{Co} = 70 / 30$

Hc $195 \times 10^3 \text{ A/m}$ (2450 Oe)

BET法による比表面積 $43 \text{ m}^2 / \text{g}$

結晶子サイズ 160 Å、表面処理剤 $\text{Al}^{2+} \text{O}^{3-}$ 、

粒子サイズ (長軸径) $0.125 \mu\text{m}$ 扁平針状粒子、

長幅長 (短軸長) / 短幅長 = $0.025 / 0.01$

$\sigma_s : 157 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ ($157 \text{ emu} / \text{g}$)

ポリエステルポリウレタン樹脂 10 部

ネオベンチルグリコール / カプロラクトンポリオール / MDI

= $0.9 / 2.6 / 1$

$-\text{SO}_3 \text{Na}$ 基 $1 \times 10^{-4} \text{ eq} / \text{g}$ 含有

カーボンブラック (粒子サイズ $0.10 \mu\text{m}$) 0.5 部

ブチルステアレート 1.5 部

ステアリン酸 0.5 部

メチルエチルケトン 90 部

シクロヘキサノン 30 部

トルエン 60 部

b) α -アルミナ (粒子サイズ $0.18 \mu\text{m}$) 4.5 部

MR110 0.45 部

シクロヘキサノン 9.2 部

上記非磁性中間層の塗料は、ステアリン酸とブチルステアレートを除く各成分

をオープンニードで混練したのち、サンドミルを用いてジルコニアビーズで分散させた。得られた分散液にポリイソシアネートを3部加え、更にステアリン酸とブチルステアレートにメチルエチルケトンとシクロヘキサノンで溶解した液を添加攪拌して、固形分濃度28%、溶剤比率がメチルエチルケトン：シクロヘキサノン=4：6の非磁性塗布液を作製した。

【0112】

磁性液は、上記磁性体、非磁性粒状粉末、カーボンブラックと塩化ビニル共重合体、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンにオープンニードで混練したのち、サンドミルを用いてジルコニアビーズで分散させた。

【0113】

実施例（例1～例3）の研磨材ペースト液は、アルミナ：塩化ビニル共重合体MR110：シクロヘキサノン=45：4.5：50.5の混合物として調製した後、クロスフロー式（循環型）の超音波分散濾過装置40（超音波ホモジナイザー、仕様：600W、周波数20kHz、照射部面積35mm ϕ 、照射部とホルダーとの間隔3mm、振幅30 μ m）を用いて超音波分散濾過処理を施した後静置することなく、塗布直前に、この研磨材ペースト液と磁性液とを混合した。

【0114】

この混合後に、攪拌し、更にステアリン酸とブチルステアレートにメチルエチルケトンとシクロヘキサノンで溶解した液を添加攪拌して磁性塗布液を作製した。磁性液及び非磁性液は1 μ mの平均孔径を有するフィルタを用いて濾過し、塗布液をそれぞれ調製した。

【0115】

なお、送液速度は後述する支持体の搬送速度及び塗布厚さ、塗布幅より逆算できる。一実施態様である実施例として示す図1では、超音波分散濾過系12は2連であるが、送液速度や装置の能力によっては、上述のように1連としても良く、また、3連以上のカスケード構造であっても良い。

【0116】

非磁性層塗布液の乾燥厚さが1.5 μ mになるように支持体上に塗りつけ、更にその直後にこの非磁性塗布液上に磁性層の乾燥厚さが0.2 μ mになるように

、厚さ $5.2\ \mu\text{m}$ で A F M の粗さスペクトルで波長 $4.3\ \mu\text{m}$ の粗さ成分強度が $0.03\ \text{nm}^2$ のポリエチレンナフタレート支持体上に同時重層塗布を行い、両層がまだ湿潤状態にあるうちに $300\ \text{mT}$ ($3000\ \text{G}$) の磁力をもつコバルト磁石と $15\ \text{mT}$ ($1500\ \text{G}$) の磁力をもつソレノイドにより配向させ乾燥後、金属ロールのみから構成される7段のカレンダーで温度 85°C 、線圧力 $3500\ \text{N/cm}$ ($350\ \text{kg/cm}$)、速度 $50\ \text{m/分}$ で処理を行い、 $6.35\ \text{mm}$ の幅にスリット処理し、民生用 D V C ビデオテープを製造した。

【0117】

以下、実施例1～実施例3及び比較例1～比較例3の評価方法について説明する。

(1) C/N測定

出力はドラムテスターを用いて測定した。使用したヘッドは記録・再生用に $B_s = 1.2\ \text{T}$ 、ギャップ長が $0.22\ \mu\text{m}$ の M I G ヘッドである。

【0118】

記録再生時のヘッド／媒体相対速度は $10.5\ \text{m/sec}$ で $21\ \text{MHz}$ の単一周波信号を記録して、キャリア信号出力とキャリア信号から $1\ \text{MHz}$ 離れた箇所の再生スペクトル比をシバソク社製のスペクトルアナライザーで観測した。

(2) 厚さ測定

サンプルテープを長手方向に約 $0.1\ \mu\text{m}$ の厚さにダイヤモンドカッターで切り出し、通過型電子顕微鏡で倍率 $100,000$ 倍で観測・撮影して磁性層表面、磁性層／非磁性層界面に線を引き、Zeiss社製の画像処理装置 I B A S 2 で測定した。測定長が $21\ \text{cm}$ の場合 $85\sim 300$ 回計測し平均値 d と標準偏差 σ とを算出した。

(3) 走行耐久性

室内環境(室温： 23°C 、相対湿度： 70%)で、松下電器産業(株)製のカムコーダー D J - 1 を使用し、未走行の 60 分長バーズンテープを 100 回連続的に繰り返し走行させて、走行後のテープダメージを以下の判断基準で評価した。

【0119】

テープ摺動面ダメージ：2 0 0 倍写真でダメージが確認できた場合 NG

2 0 0 倍写真でダメージが確認できなかった場合 OK

(4) Mag μ 値

室内環境で、部材として SUS 4 2 0 J の 4 mm ϕ を使用し、荷重 1 0 g、速度 1 4 mm/s、ラップ 1 8 0 度で磁性層面タッチでテープを 1 ~ 1 0 0 パスまで摺動させ、摺動抵抗値を計測して、オイラーの式から磁性層面との摩擦係数を算出した。

(5) 繰り返し Hw

室内環境（室温：2 3 ° C、相対湿度：7 0 %）で、松下電器産業（株）製のカムコーダー DJ - 1 を使用し、未走行の 6 0 分長バージンテープを 1 0 0 回連続的に繰り返し走行させて、走行前後のヘッド突出量変化をユニオン社製のハイソメット光学顕微鏡で計測し、ヘッド磨耗量を算出した。

【0 1 2 0】

以下の表 1 に、製造条件、評価結果等を纏めて示す。

【0 1 2 1】

【表 1】

	例1	例2	例3	比較例1	比較例2	比較例3
磁性体長軸長サイズ:nm	60nm	左に同じ	左に同じ	左に同じ	左に同じ	左に同じ
分散法	別分散	左に同じ	左に同じ	同時	別分散	別分散
分散メディア	シリコニア ZrO ₂	左に同じ	左に同じ	シリコニア ZrO ₂	左に同じ	左に同じ
メディア粒径	1mm φ	左に同じ	左に同じ	左に同じ	左に同じ	左に同じ
磁性液での分散機内の メディア占有体積比率%	60	左に同じ	左に同じ	左に同じ	左に同じ	左に同じ
磁性液分散時間(分) (別分散では 研磨材レスの磁性液)	360	左に同じ	左に同じ	左に同じ	左に同じ	左に同じ
研磨材ペーストの分散処理	超音波	左に同じ	サントミル	サントミル	サントミル	超音波
研磨材ペーストの 分散滞留時間(分)	2	左に同じ	360	(360)	360	2
研磨材ペースト液濃度	35%	左に同じ	左に同じ	—	35%	左に同じ
研磨材ペーストの戻し 分散	なし	左に同じ	超音波 分散	—	超音波 分散	なし
研磨材ペースト濾過①HPF	粗粒分カット 1μm以下	左に同じ	左に同じ	なし	左に同じ	左に同じ
研磨材ペースト濾過②LPF	なし	粗粒分カット 0.1μm以上	左に同じ	なし	左に同じ	左に同じ
磁性液/研磨剤ペースト の混合方法	ミキサー攪拌 周速12m/s で30分	左に同じ	左に同じ	—	ミキサー攪拌 周速12m/s で30分	左に同じ
研磨材添加量:重量部	4.5	7.5	左に同じ	4.5	左に同じ	左に同じ
層構成	重層	左に同じ	左に同じ	左に同じ	左に同じ	左に同じ
磁性層厚/非磁性層厚μm	0.2/1.5	左に同じ	左に同じ	左に同じ	左に同じ	左に同じ
C/N:αB	2.2	3	2.8	0	計測できず	2
走行耐久性	OK	OK	OK	NG	NG	OK
Mag μ値 1パス 100パス	0.25 0.26	0.24 0.25	0.27 0.28	0.34 ハッチ計測不能	0.5 ハッチ計測不能	0.24 0.25
繰返しHW(μ/20°)	0.1	0.1	0.1	0.8	計測できず	0.5

表1において、「研磨材ペーストの戻し分散」とは、塗布前に研磨材の再凝集を壊すために行う再分散処理を指す。「研磨材ペースト濾過」の項目における「HPF」とは、ハイパスフィルタの略称であり、研磨材粒子の分級すべき上限サイズ以上の粒子を排除するためのものである。一方、「LPF」とは、ローパスフィルタの略称であり、研磨材粒子の分級すべき下限サイズ以下の粒子を排除するためのものである。

【0122】

比較例1は、強磁性粉末と結合材剤とを主体とする磁性液をオープンニードで

混練した後、研磨材を添加し、サンドミルを用いてジルコニアビーズで同時分散させたケースであり、これを比較のタイプとした。

【0 1 2 3】

比較例 1 の媒体は、研磨材の粉碎が進み、磁性層表面の研磨材粒子のサイズが小さく、かつ、粒子数が増えた。その結果、走行耐久性が低下し、C/N も低下した。また、ヘッド磨耗量も大きかった。

【0 1 2 4】

比較例 2 は、研磨材ペースト液をサンドミルを用いてジルコニアビーズで、滞留時間が 3 6 0 分になるように分散処理させ、塗布液作製の当日にこの研磨材ペースト液を超音波分散処理させ、濾過することなく磁性液と攪拌混合させて磁性塗料を作製したケースである。研磨材の粉碎が比較例 1 より進み、電磁変換特性（C/N）測定や、ヘッド磨耗測定が磁性層の削れのためできない程に耐久性が低下した。

【0 1 2 5】

比較例 3 は、比較例 2 に対して、研磨材ペースト液の分散をサンドミルから超音波に変更し、分散後に濾過することなく、磁性液と攪拌混合させて磁性塗料を作製したケースである。C/N に優れ、走行耐久性も問題なかったが、ヘッド磨耗量が大きかった。

【0 1 2 6】

実施例 1、2 は、比較例 3 に対して、研磨材ペースト液を濾過して磁性塗料を作製したケースである。比較例 3 に比べてヘッド磨耗量が小さく、C/N に優れ、走行耐久性に優れた媒体が作製できた。

【0 1 2 7】

実施例 2 は、実施例 1 に対して、研磨材ペースト液の濾過において微粒分をカットしたケースである。この実施例 2 は、実施例 1 に比べて C/N が向上していた。

【0 1 2 8】

実施例 3 は、比較例 2 に対して、研磨材ペースト液のサンドミル分散時間を 3 0 分に短縮して、塗布時に超音波分散させた後濾過させ、磁性液と攪拌混合させ

て磁性塗料を作製したケースである。比較例に比べてC/Nが向上しており、ヘッド磨耗量が小さかった。

【0 1 2 9】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、磁性液と研磨材ペースト液とをそれぞれ別個に分散処理し、次いで研磨材ペースト液を濾過し、しかる後に両液を混合するので、研磨材中の粗粒分を除去することができる。これにより、磁性層表面が平滑で、電磁変換特性が良好で、走行耐久性に優れ、かつ、ヘッド磨耗の少ない磁気記録媒体が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施形態に使用される磁性塗料の製造装置の全体構成図

【図 2】

超音波分散濾過系の実施形態の例を示す構成図

【図 3】

超音波分散濾過系に使用される超音波分散濾過装置の詳細断面図

【図 4】

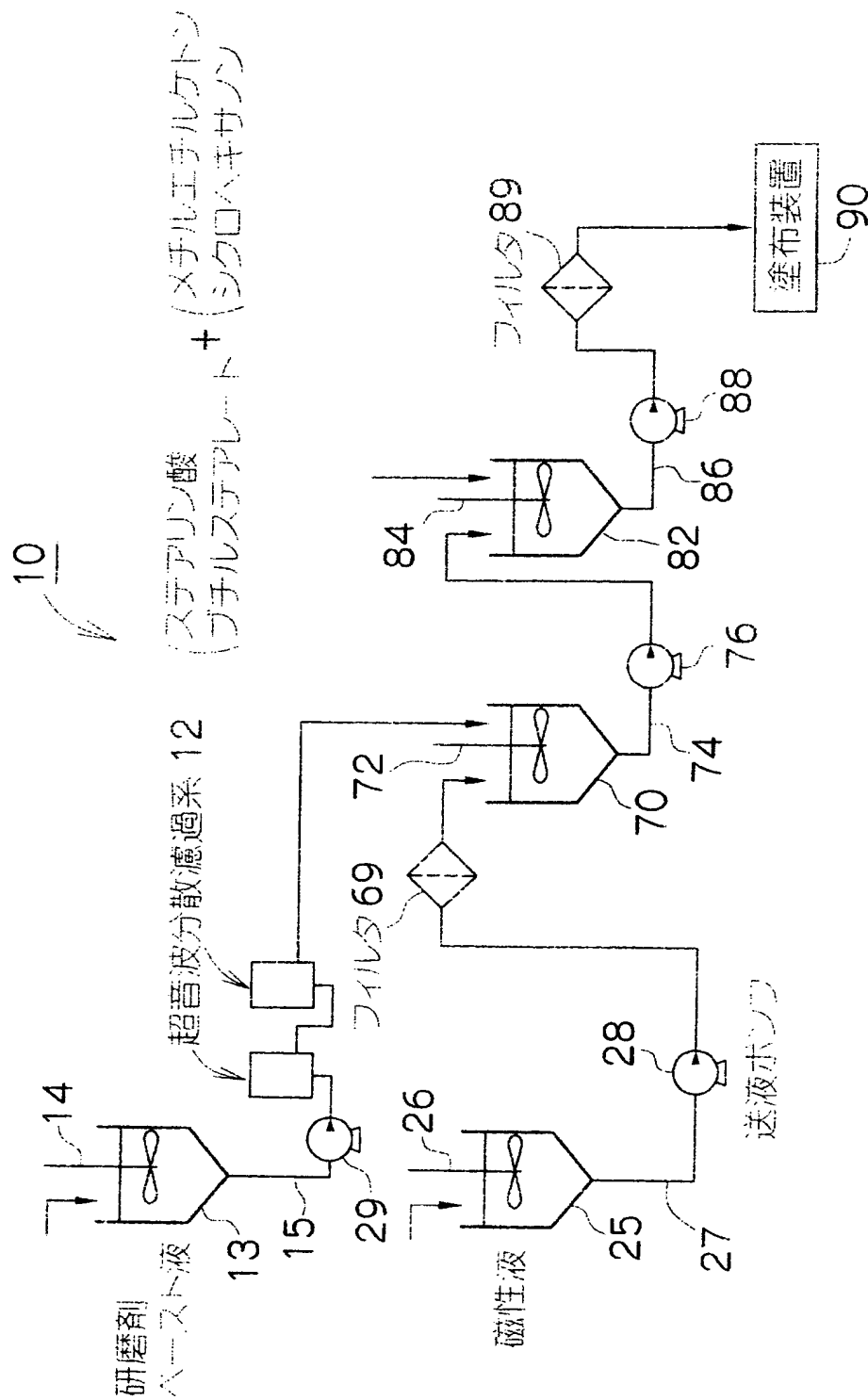
超音波分散濾過系の実施形態の他の例を示す構成図

【符号の説明】

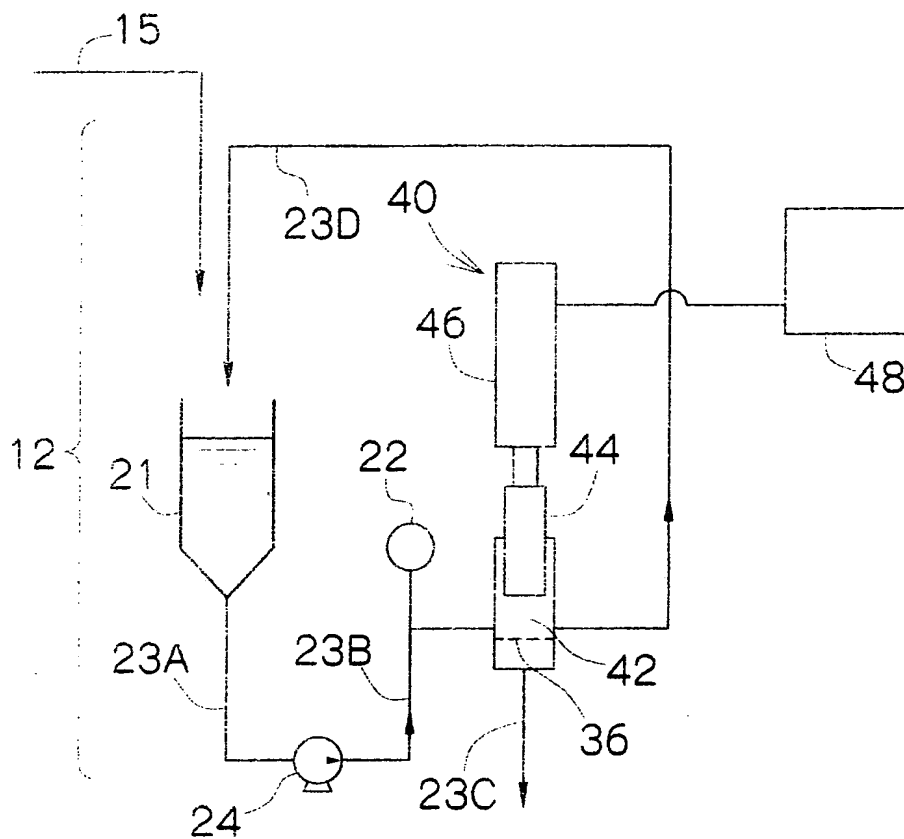
1 0…磁性塗料の製造装置、1 2…超音波分散濾過系、3 6…フィルタ、4 0…超音波分散濾過装置、4 2…液槽、4 4…振動子、4 6…コンバータ、C…異物、P 1…一次粒子、P G…凝集粒子

【書類名】 図面

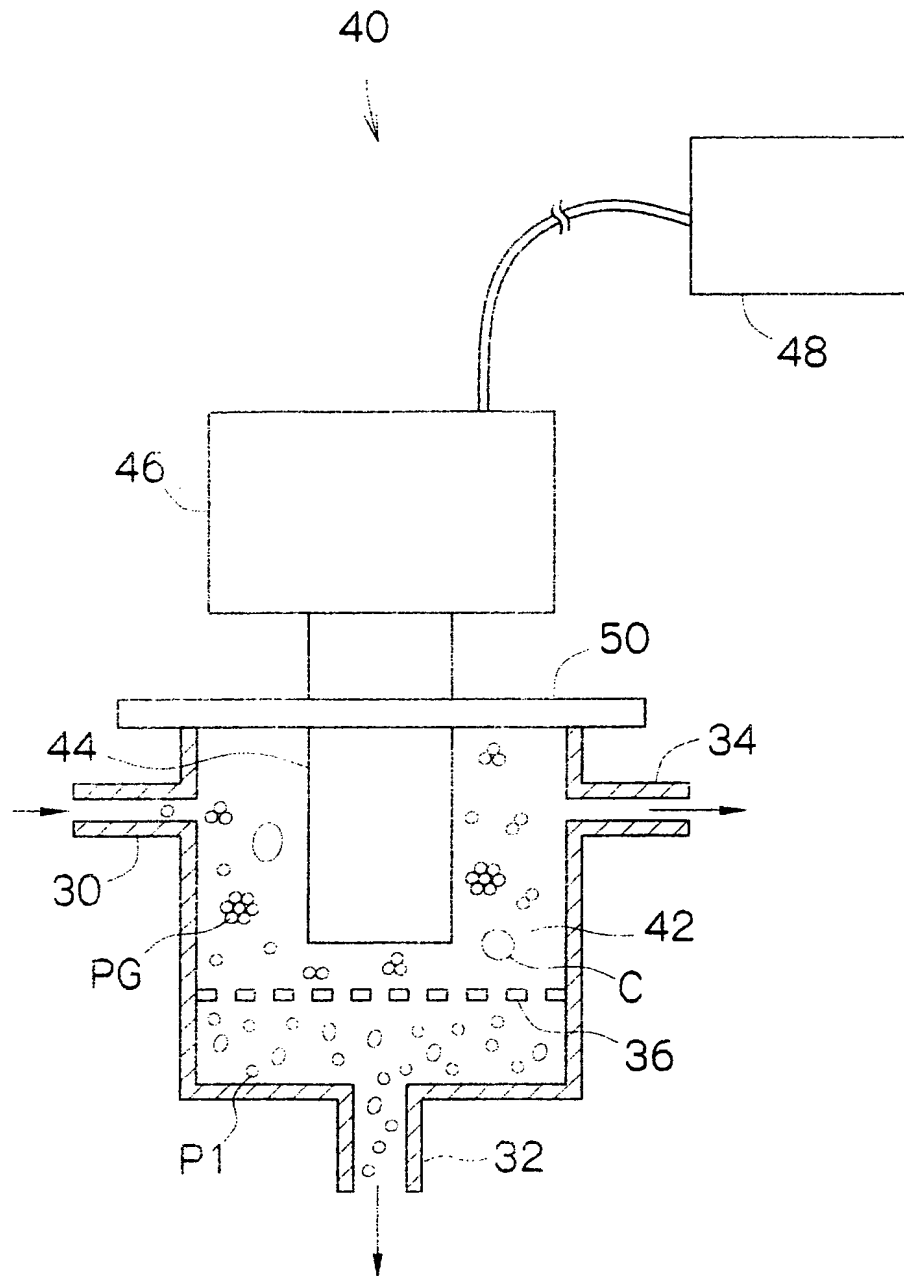
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 磁性層表面が平滑で、電磁変換特性が良好で、走行耐久性に優れ、かつ、ヘッド磨耗の少ない磁気記録媒体の製造方法を提供する。

【解決手段】 非磁性の支持体上に強磁性粉末と結合剤とを含む磁性塗料が塗設されてなる磁気記録媒体の製造方法。磁性塗料は、強磁性粉末と結合剤とを含む磁性液と、研磨材と結合剤とを含む研磨材ペースト液とを含み、磁性液と研磨材ペースト液とをそれぞれ別個に分散処理し、次いで研磨材ペースト液を濾過し、しかる後に磁性液と研磨材ペースト液とを混合する。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 2 - 2 9 2 6 9 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社